

Ю. А. ТОЛЧИНСКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»;
Е. В. ВЕДЬ, аспирант НТУ «ХПИ»

МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

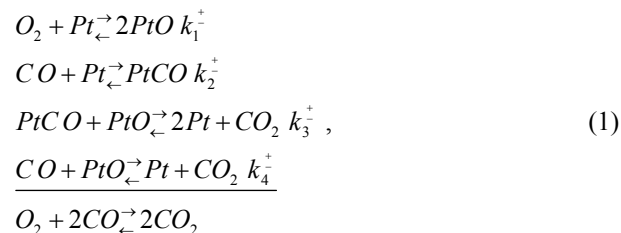
У роботі запропоновано математичну модель хімічної кінетики поверхневої каталітичної реакції. Практична ситуація, що відповідає досліджуваній моделі, полягає в тому, що відбувається допалювання монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю у вихлопах автомобільних двигунів для поліпшення стану атмосфери.

В работе предложена математическая модель химической кинетики поверхностной каталитической реакции. Практическая ситуация, отвечающая изучаемой модели, состоит в том, что происходит дожигание монооксида углерода до диоксида углерода в выхлопах автомобильных двигателей для улучшения состояния атмосферы.

This article discusses the mathematical model of chemical kinetics of the surface catalytic reaction. Practical situation, accounting for the studied model is that CO Afterburning to CO₂ takes place in automobile engine's exhaust gases for atmospheric condition improvement.

Введение. Реакция доокисления монооксида углерода до диоксида углерода молекулярным кислородом является примером простой, но важной реакции. Она исследуется многие годы. В первую очередь это относится к окислению на металлах платиновой группы [1–10]. Важность этой реакции обусловлена тем, что, несмотря на относительную простоту кинетического механизма, она демонстрирует весь набор явлений, присущий другим более сложным реакциям. Реакция доокисления монооксида углерода до диоксида углерода молекулярным кислородом очень важна в экологическом отношении так, как происходит при дезактивации промышленных выбросов и выхлопных автомобильных газов [1–10].

Постановка задачи. Основной задачей данной работы является получение математической модели химической кинетики поверхностной каталитической реакции. Целью рассмотрения является каталитическая реакция следующего вида:



где O_2 – молекулярный кислород;
 CO – монооксид углерода;
 CO_2 – диоксид углерода;
 Pt – платина (выступающая в роли катализатора);
 PtO , $PtCO$ – промежуточные вещества;
 k_1^+ , k_2^+ , k_3^- , k_4^+ – константы скорости реакции.

В данной записи (1) над чертой расположена детальная реакция, а под чертой – брутто-реакция [11, 12]. Далее вводятся следующие обозначения: PtO положим равным x ; $PtCO$ положим равным y ; PO_2 положим равным a ; PCO_2 положим равным c . Для поверхностных веществ и парциальных давлений приходим к следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= 2k_1^+a(1-x-y)^2 - 2k_1^-x^2 - k_3^-xy - k_4^-bx, \\ \dot{y} &= k_2^+b(1-x-y) - 2k_2^-y - k_3^-xy, \end{aligned} \quad (2)$$

де t – текущее время реакции.

Скорость образования диоксида углерода $\dot{W}(CO_2)$ задаётся таким выражением:

$$\dot{W}(CO_2) = k_3^-xy + k_4^-bx. \quad (3)$$

Из условия постоянства скорости реакции следуют такие соотношения между величинами a , b , c :

$$\begin{aligned} 2a + c &= 2a_0, \\ b + c &= b_0, \end{aligned} \quad (4)$$

где a_0 , b_0 – значения a и b в начальный момент времени.

С учётом (3) и (4) скорость изменения величины c даётся следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \dot{c} &= \frac{k_2^+k_3^-b(c)x(1-x)}{k_2^+b(c) + k_2^- + k_3^-x} + k_4^-b(c)x, \\ b(c) &= b_0 - c. \end{aligned} \quad (5)$$

Опираясь на стандартное положение о том, что скорости изменений поверхностных веществ значительно больше, чем объёмных. Рассматривая систему уравнений (2), в условиях равновесия, как алгебраическую, исключая

величину y , приходим к следующему алгебраическому уравнению относительно неизвестного x :

$$2k_1^+ a(k_3 x + k_2^-)^2 (1-x)^2 = k_2^+ k_3 b x (1-x) (k_2^+ b + k_2^- + k_3 x) + x (2k_1^- x + k_4 b) (k_2^+ b + k_2^- + k_3 x). \quad (6)$$

Это уравнение можно записать в более удобном для анализа виде, явно выделив неизвестное x :

$$x_5 = \frac{2k_1^+ a(k_3 x + k_2^-)^2 \cdot (1-x)^2}{(k_2^+ b + k_2^- + k_3 x) [k_2^+ k_3 b (1-x) + (k_4 b + 2k_1^- x) (k_2^+ b + k_2^- + k_3 x)]}. \quad (7)$$

В этом представлении k_i^\pm зависят от температуры T по Аррениусовскому закону [13, 14]. Представление (7) чувствительно к значениям величин k_i^\pm . Значения k_i^\pm определяются на основании экспериментальных данных. На сегодняшний день значения этих величин следующие [13, 14]:

$$\begin{aligned} k_1^+ &= 0,2 \cdot 10^6, \\ k_1^- &= 0,16 \cdot 10^3 e^{-\frac{2,1 \cdot 10^5}{8,3T}}, \\ k_2^+ &= 0,45 \cdot 10^6, \\ k_2^- &= 10^3 e^{-\frac{1,46 \cdot 10^5}{8,3T}}, \\ k_3 &= 0,40 \cdot 10^4 e^{-\frac{4,6 \cdot 10^4}{8,3T}}, \\ k_4 &= 0,45 \cdot 10^6 e^{-\frac{4,2 \cdot 10^3}{8,3T}}. \end{aligned} \quad (8)$$

В представлении (7) выражение в квадратных скобках строго положительно, поскольку $|x| \leq 1$. Исходя из справедливости неравенства $k_2^- \gg k_3 x$ в широком диапазоне температур $500^\circ \leq T \leq 2000^\circ K$, представление (7) можно упростить до следующего вида:

$$x_5 = \frac{2k_1^+ a(k_2^-)^2 \cdot (1-x)^2}{(k_2^+ b + k_2^-) [k_2^+ k_3 b (1-x) + (k_4 b + 2k_1^- x) (k_2^+ b + k_2^-)]}. \quad (9)$$

В дальнейшем, имея ввиду, практические приложения изучаемой реакции, особый интерес представляет интервал температур в окрестности точки $T = 700^\circ K$. Для этого интервала с полушириной порядка $150^\circ K$

исследование поведения выражения в квадратных скобках, стоящего в знаменателе (9), показывает, что следует оставить выражения $k_2^+ (k_3 + 2k_4 b)b$ и $x k_2^+ (2k_1^- + k_3)b$. В ходе реакции в этом случае, когда величина a взята с избытком, то есть, не равна нулю при $b \rightarrow 0$ слагаемое $2 \cdot k_1^- \cdot k_2^+ \cdot x$ всегда будет доминировать. В противоположном случае, когда $b \neq 0$, $a \rightarrow 0$ слагаемое $2 \cdot k_1^- \cdot k_2^+ \cdot x$ будет очень мало. Для немалых значений величин a_0 и b_0 в указанном выше интервале температур неравенство $k_2^+ (k_3 + k_4 b)b \gg x k_2^+ (2k_1^- + k_3)$ выполняется всегда, кроме случая: $a \neq 0$, $b \rightarrow 0$.

Рассмотрим конечную стадию реакции в случаях: $b \neq 0$, $a \rightarrow 0$ для a_0 , $b_0 \in (1 \div 10)$ и $a \neq 0$, $b \rightarrow 0$ для a_0 , $b_0 \in (0,1)$.

Для случая $b \neq 0$, $a \rightarrow 0$ будет справедливо такое уравнение для x :

$$x = \frac{2k_1^+ (k_2^-)^2 x (1-x)^2}{(k_2^+)^2 k_4 b^3}. \quad (10)$$

Обозначив множитель при величине $(1-x)^2$ через $1/R$, приходим к квадратному уравнению, решение которого записывается следующим образом:

$$x = R + 1 \pm \sqrt{(R+1)^2 - 1}. \quad (11)$$

Из (10) видно, что при $R \rightarrow \infty$ величина $x \rightarrow 0$. Поэтому в (11), перед квадратным корнем, следует оставить знак «минус». Для больших значений R выражение для x с точностью до второго порядка по малости величины $1/R$ принимает такой вид:

$$x = \frac{k_1^+ (k_2^-)^2 a}{(k_2^+)^2 k_4 b}. \quad (12)$$

В случае $a \neq 0$, $b \rightarrow 0$ будет справедливо следующее уравнение для x :

$$x = \frac{k_1^+}{k_1^-} a (1-x)^2, \quad (13)$$

решение которого записывается в следующем виде:

$$x = \frac{\sqrt{k_1^+/k_1^-} \cdot \sqrt{a}}{1 + \sqrt{k_1^+/k_1^-} \cdot \sqrt{a}}. \quad (14)$$

Вблизи начала реакции, когда $a \approx a_0$ и $b \approx b_0$ выражение для x можно записать следующим образом:

$$x_s = \frac{[2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 k_4] \sqrt{a/b_0^3}}{1 + [2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 k_4] \sqrt{a/b_0^3}}. \quad (15)$$

Для случая изменения a и b во всём диапазоне $(0, a_0)$ и $(0, b_0)$ кроме ситуации, когда $b \rightarrow 0$ для x оказывается справедливым обобщение выражения (15) такого вида:

$$x_s = \frac{[2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 k_4] \sqrt{a/b_0^3}}{1 + [2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 k_4] \sqrt{a/b_0^3}}. \quad (16)$$

Для получения представления (7) из системы уравнений (2) была исключена переменная y , выражение которой через переменную x имеет следующий вид:

$$y = \frac{k_2^+ b (1-x)}{k_2^+ b + k_2^- + k_3 x}. \quad (17)$$

Строение выражений (14) и (16) таково, что множители, стоящие перед величинами \sqrt{a} и $\sqrt{a/b^3}$ представляют дроби, в числители и знаменателе которых стоят экспоненты с предэкспоненциальными множителями. Произведения и частные экспонент дают своим результатом экспоненту, в которой в показателе стоят в качестве множителя при величине обратной температуры суммы и разности аналогичных множителей отдельных экспонент – участниц произведений и частных. Учитывая сказанное, для x можно записать такие выражения, вместо выражений (14) и (16):

$$x = \frac{A e^{B/T} \sqrt{a}}{1 + A e^{B/T} \sqrt{a}}, \quad (18)$$

$$x_s = \frac{C e^{D/T} \sqrt{a/b^3}}{1 + C e^{D/T} \sqrt{a/b^3}},$$

где A, B, C, D –числовые постоянные, полученные из (8).

На основании этих формул можно записать единое выражение для переменной x , которое обладает чертами предельного поведения (18). Такое выражение можно записать не единственным образом. Простейшим семейством, включающим такое выражение, может быть следующее:

$$x = \frac{A e^{B/T} \cdot \sqrt{a}}{1 + A e^{B/T} \cdot \sqrt{a}} \cdot \left(\frac{a}{a+b^n} \right)^m + \frac{C e^{D/T} \cdot \sqrt{a/b^3}}{1 + C e^{D/T} \cdot \sqrt{a/b^3}} \cdot \left(\frac{b^n}{a+b^n} \right)^m. \quad (19)$$

где m, n – постоянные, подлежащие доопределению с помощью процедуры идентификации по экспериментальным данным.

Выражение (19), подставив в уравнение (5) для переменной s , с использованием соотношений (4), получаем нелинейное дифференциальное уравнение первого порядка с двумя постоянными параметрами m, n

Выводы. Совокупность (4), (5), (19) представляет собой модель химической кинетики для переменной s (а также a и b) как функции времени и температуры. Переменная s представляет концентрацию диоксида углерода в газовой смеси, который возникает в результате химической реакции на поверхности катализатора. Сами поверхностные концентрации x и y в модель входят неявно. След от поверхностной реакции сосредоточен в величинах A, B, C, D , которые сформированы константами скорости k_i^\pm .

Выбор интервала температур подиктован стремлением использовать предлагаемую модель для описания процесса доокисления в каталитических условиях монооксида углерода, возникающего в результате сжигания углеводородного топлива в автомобильных двигателях.

Для того чтобы исключить из модели время t и заменить его координатой l с размерностью длины, следует использовать в качестве базовой скорости движения газовой смеси U . Соответствующая замена имеет такой вид:

$$\partial l = U \partial t. \quad (20)$$

где ∂l – элемент длины в направлении движения газовой смеси,

t – время реакции.

Как известно, поверхностные каталитические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла. Если тепло выделяется, то реакция выступает в роли источника тепла, а если тепло поглощается – то стока. Это тепло изменяет температуру реакции, которая входит в выражение (18), тем самым, моделируя темп реакции. Количество выделяемого или поглощаемого тепла зависит от удельной теплоты реакции и пропорционально скорости производства диоксида углерода [5]. Таким образом, модель кинетики позволяет замкнуть уравнения переноса массы, импульса и тепла для реакции

замещения монооксида углерода диоксидом углерода в движущейся газовой смеси. Соответствующие слагаемые имеют такие выражения – для уравнения массы, для уравнения импульса, для уравнения тепла:

$$U \frac{\partial c}{\partial l}, \quad (21)$$

$$U \frac{\partial c}{\partial l} U_{\perp}, \quad (22)$$

$$U \frac{\partial c}{\partial l} r, \quad (23)$$

где U_{\perp} – скорость поступления диоксида углерода в газовый поток.

Выражение (21) следует брать из уравнения (5), а время t следует заменить на координату l , по правилу приведенному выше.

Закключение. Уравнения и соотношения (5), (18), (19) в совокупности представляют собой модель химической кинетики конверсии газовой смеси как функции времени и температуры. Предложенная модель является моделью первого уровня описания, привязанного к каталитической поверхности. Величины, которые в модели первого уровня описания являются внешними (экзогенными) параметрами должны определяться в модели второго уровня описания.

Список литературы: 1. *Koop J.* Detailed surface reaction mechanism for Pt-catalyzed abatement of automotive exhaust gases / *J. Koop., O. Deutschmann* // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – № 91. – P. 47–58. 2. *Chatterjee D.* Current status of modeling lean exhaust gas aftertreatment catalysts / *D Chatterjee, M. Weibel* [et al.] // *Advances in Chemical Engineering*. – 2008. – № 33. – p. 104–123. 3. *Маршинева В. И.* Исследование реакции окисления окиси углерода кислородом на платиновых катализаторах / *В. И. Маршинева, Г. К. Боресков, Г. С. Яблонский, В. Ф. Ким* // *Кинетика и катализ*. – 1984. – Т. 25, № 3. – С. 662–669. 4. *Маршинева В. И.* Исследрвание автоколебаний скорости в реакции окисления окиси углерода на нанесенной на силикагель платине / *В. И. Маршинева, Г. К. Боресков* // *Кинетика и катализ*. – 1984. – Т. 25, № 4. – С. 875–883. 5. *Быков В. И.* Область множественности стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt / *В. И. Быков, Ю. Г. Зархин, Г. С. Яблонский* // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 487–491. 6. *Яблонский Г. С.* Анализ стационарных режимов реакции окисления СО на Pt / *Г. С. Яблонский, В. И. Быков, М. Г. Слинько, Ю. И. Кузнецов* // *Доклады академия Наук СССР*. – 1976. – Т. 229, № 4. – С. 917–919. 7. *Быков В. И.* Динамика реакции окисления окиси углерода на платине / *В. И. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинько* // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1976. – Т. 229, № 4. – С. 1356–1359. 8. *Елохин В. И.* Некоторые вопросы динамики реакции окисления СО на платиновых катализаторах / *В. И. Елохин, В. И. Быков, М. Г. Слинько, Г. С. Яблонский* // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1976. – Т. 238, № 4. – С. 615–618. 9. *Иванов В. П.* Кинетическая модель реакции окисления СО на металлах платиновой группы / *В. П. Иванов, В. И. Елохин, Г. С. Яблонский* [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 1981. – Т. 22, № 4. – С. 1040–1047. 10. *Яблонский Г. С.* Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа / *Г. С. Яблонский, В. И. Быков, В. И. Елохин* – М. : Наука, 1984. – 224 с. 11. *Быков В. И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике / *В. И. Быков*. – М. : Наука, 1988. – 263 с. 12. *Быков В. И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике / *В. И. Быков*

– М. : Наука, 1988. – 263 с. 13. *Киперман С. Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / *С. Л. Киперман*. – М. : Химия, 1979. – 352 с. 14. *Померанцев В. В.* Основы практической теории горения / *В. В. Померанцев*. – Л. : Энергоатом издат, 1986. – 312 с.

Надійшла до редколегії 11.11.2010